

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-137056

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P		C 0 8 L 71/12	L Q P
C 0 8 K 5/05	K J U		C 0 8 K 5/05	K J U
5/06			5/06	
5/09	K J V		5/09	K J V
5/092			5/092	
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-135619	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	スターリング・ブルース・ブラウン アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、パークレイ・アベニュー、2308 番
(31) 優先権主張番号	0 8 / 4 7 4 8 2 4	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1995年6月7日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリ (フェニレンエーテル) 樹脂と半結晶質樹脂の相溶性組成物

## (57) 【要約】

【課題】 改良された耐衝撃性や層間剥離耐性のように特性が高められたポリ (フェニレンエーテル) 樹脂と熱可塑性ポリエステルとの相溶化された組成物の提供。

【解決手段】 衝撃特性、延性および引張り特性の良好な物品を得るために、求核種含有ポリ (フェニレンエーテル) 樹脂とポリエステル樹脂および相溶化剤化合物から、ポリ (フェニレンエーテル) 樹脂とポリエステル樹脂の相溶化されたブレンドを調製する。これらの組成物はさらに、耐衝撃性改良剤、金属塩、強化材、難燃剤および流れ促進剤を含んでもよい。これらの組成物から作成した物品は自動車用部品として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、

(B) ポリエステル樹脂、および

(C) 成分(A)と(B)の相溶化剤化合物を含む組成物。

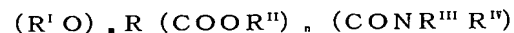
【請求項 2】 求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂が、ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、および、

(i) 炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と

(ii) カルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、アミン、ヒドロキシルおよびカルボン酸アンモニウム塩より成る群の中から選択される少なくとも 1 種の化学種の両方を有する化合物からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 前記化合物が、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド類、マレイン酸ヒドラジド、メチルナド酸無水物、脂肪油、不飽和カルボン酸、不飽和アルコールおよび不飽和アミンより成る群の中から選択される、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】 求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂が、ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、および、式



〔式中、Rは炭素原子 2～20 個の線状または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素であり、R<sup>I</sup>は各々が水素ならびに炭素原子 1～10 個のアルキル基、アリール基、アシル基およびカルボニルジオキシ基より成る群の中から選択され、R<sup>II</sup>は各々が独立して水素ならびに炭素原子 1～20 個のアルキル基およびアリール基より成る群の中から選択され、R<sup>III</sup>およびR<sup>IV</sup>はその各々が独立して水素ならびに炭素原子 1～10 個のアルキル基およびアリール基より成る群の中から選択され、mは 1 に等しく、(n+s)は 2 以上であり、(OR<sup>I</sup>)はひとつのカルボニル基に対してαまたはβであり、少なくとも 2 つのカルボニル基は 2～6 個の炭素原子によって隔てられており、R<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>、R<sup>III</sup>およびR<sup>IV</sup>はそれぞれの置換基の炭素原子が 6 個未満であるときはアリールであることができない〕の化合物からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 前記化合物が、クエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸のアミド、およびポリカルボン酸の塩より成る群の中から選択される、請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】 求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂が、ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、および、

(i) アシル官能基と(ii) エポキシ基またはオルトエステル基と反応することができる化学種の両方を有する化合物からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 相溶化剤化合物が、相溶化剤化合物当たり少なくとも 2 個の、エポキシ、オルトエステル、およびエポキシとオルトエステルの組み合わせより成る群の

中から選択される求電子分子部分を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】 相溶化剤化合物がポリマーからなる、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】 相溶化剤化合物がα-オレフィンとα,β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとのコポリマーである、請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】 相溶化剤化合物が求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂とポリエステル樹脂の相溶性を改良するのに充分な量で存在する、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 11】 相溶化剤化合物が目に見えるような積層微候のない組成物を得るのに充分な量で存在する、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 12】 さらに、極限引張り伸び値が 8 % を越えており、ノッチ付きアイゾット衝撃強さが 1 フィート-ポンド/インチを越えている、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】 成分(A)がさらに、少なくとも 1 種の非求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、少なくとも 1 種の非エポキシ官能性ポリオレフィン、またはその両方を含む、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 14】 ポリエステル樹脂が、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシレンジメタノールテレフタレート)、ポリ(ブチレンナフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、およびこれらの少なくとも 1 種を含む混合物より成る群の中から選択される、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 15】 ポリエステル樹脂が液晶ポリエステルからなる、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 16】 さらに、耐衝撃性改良剤、強化用充填材、非エラストマー性金属塩、流れ促進剤、難燃剤、滴下抑制剤、染料、顔料、着色剤、安定剤、帯電防止剤、結晶化造核剤、可塑剤、非強化用充填材および滑剤より成る群の中から選択される少なくとも 1 種の添加剤を含んでいる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 17】 請求項 1 記載の組成物から製造される物品。

【請求項 18】 本質的に、求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、ポリエステル樹脂、前記求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂と前記ポリエステル樹脂に対する相溶化剤化合物、任意成分としての、前記求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂と前記ポリエステル樹脂に対する相溶化剤化合物ではない耐衝撃性改良剤、および任意成分としての非エラストマー性金属塩で構成される組成物。

【請求項 19】 (1) 官能化剤をポリ(フェニレンエーテル)樹脂とあらかじめブレンドして求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂を形成し、

(2) 前記求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂を、ポリエステル樹脂ならびに前記求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂および前記ポリエステル樹脂に対する相溶化剤化合物を含む混合物と混和することからなる、請求項1記載の組成物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改良された耐衝撃性や層間剥離耐性のように特性が高められたポリ(フェニレンエーテル)樹脂と熱可塑性ポリエステルの相溶化された組成物に係る。

##### 【0002】

【従来の技術】ポリ(フェニレンエーテル)樹脂(以後「PPE」とする)は、たとえば耐熱性、寸法安定性、加水分解安定性および電気的特性を始めとする特性を独特に組み合わせてもっているもので工業上重要な材料である。また、たとえば耐薬品性、高強度および高い流動性などのような総合特性を付加するために、PPEとポリエステルを組み合わせる相溶化されたPPE-ポリエステルブレンドにする技術が追求されている。このような相溶化されたブレンドの例は、米国特許第4,845,160号、第5,089,566号、第5,153,267号、第5,247,006号、第5,010,144号および第5,089,567号(引用により本明細書に含まれているものとする)に見られる。これらのブレンドの特性は、耐衝撃性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤および充填材のような各種添加剤を添加することによってさらに高めることができる。PPEとポリエステルからなる相溶化されたブレンドは、その物理的性質のゆえに、自動車市場の各種最終用途物品として、特に照明部品やボンネット内部品として重要である。

【0003】相溶化されたPPE-ポリエステルブレンドの上述の例のすべてで、ポリエステルのカルボン酸末端基と反応してPPE-ポリエステルコポリマーを生成することができる求核種を含有する適切なPPEが必要である。残念ながら、そのような適切なPPEはいずれも工業的規模で容易には製造できない。特に、トリアジンでキャッピングされたPPEは官能化されたトリアジンから製造するが、この官能化されたトリアジンは市販されていない。市販されているエポキシ材料(すなわち、アクリル酸グリシジルやメタクリル酸グリシジル)は毒性が強過ぎて工業上取扱いが容易ではない。

【0004】したがって、上記難点のいくつかを克服するPPE-ポリエステルブレンドを製造するための代替となる相溶化技術の必要性が存続し続けていることが明らかである。

##### 【0005】

【発明の概要】本発明により、驚くべきことに

(A) 求核種含有ポリ(フェニレンエーテル)樹脂、

(B) 熱可塑性ポリエステル樹脂、および (C) (A)

成分と(B)成分に対する相溶化剤化合物を含む改良された熱可塑性組成物が発見されたので、上記必要性が満たされた。

【0006】本発明の好ましい態様では、目に見える積層の徴候がなく、相形態安定化が改善されていて、良好な衝撃特性と引張り特性を有する相溶化されたPPE-ポリエステル組成物が提供される。

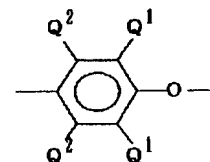
##### 【0007】

【発明の詳細な開示】以下、本発明を詳細に説明する。PPE自体は、次式(I)の構造単位を複数個含む公知のポリマーである。

##### 【0008】

##### 【化1】

(I)



【0009】ただし、各々の構造単位において、Q<sup>1</sup>は各々が独立してハロゲン、第一級か第二級の低級アルキル(たとえば、7個までの炭素原子を含有するアルキル)、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、またはハロ炭化水素オキシ(ただし、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てている)であり、Q<sup>2</sup>は各々が独立して水素、ハロゲン、第一級か第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシまたはQ<sup>1</sup>に対して定義したようなハロ炭化水素オキシである。Q<sup>1</sup>は各々がアルキルかフェニル、特にC<sub>1-4</sub>のアルキルであるのが好ましく、Q<sup>2</sup>は各々が水素であるのが好ましい。

【0010】ホモポリマーとコポリマーのPPEが両方とも包含される。好ましいホモポリマーは2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル単位を含有するものである。適切なコポリマーとしては、たとえば上記単位と組み合わせて2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル単位を含有するランダムコポリマーがある。また、ビニルモノマーやポリスチレンなどのポリマーをグラフトさせることによって調製された分子部分を含有するPPE、さらに、低分子量ポリカーボネート、キノン類、複素環式化合物およびホルマールのようなカップリング剤を2つのPPE鎖のヒドロキシ基と公知の方法で反応させてより高分子量のポリマーとして生成させてなるカップル化PPEも包含される。

【0011】PPEは通常数平均分子量が約3,000~40,000の範囲内であり、重量平均分子量が約20,000~80,000の範囲内である。この分子量はゲル透過クロマトグラフィーによって決定される。その固有粘度は25℃のクロロホルム中で測定して約0.15~0.6 dl/gの範囲であるのが最も普通であ

る。

【0012】PPEは一般に、2, 6 - キシレノールや2, 3, 6 - トリメチルフェノールのようなモノヒドロキシ芳香族化合物の少なくとも1種を酸化カップリングさせて製造する。このようなカップリングには一般に触媒系が使われているが、このような触媒系は銅、マンガンまたはコバルトの化合物のような重金属化合物を少なくとも1種、通常は他の各種物質と組み合わせて含有しているのが典型的である。

【0013】多くの目的に特に有用なPPEはアミノアルキルを含有する末端基を少なくとも1個有する分子からなるものである。このアミノアルキル基は通常ヒドロキシ基に対してオルト位にある。このような末端基を含有する生成物は、ジ - n - ブチルアミンやジメチルアミンのような第一級か第二級の適当なモノアミンを酸化カップリング反応混合物の成分のひとつとして配合することによって得ることができる。また、特に銅 - ハロゲン化合物 - 第二級または第三級アミンの系の場合、典型的には副生物のジフェノキノンが存在する反応混合物から得られる、4 - ヒドロキシビフェニル末端基が存在することも多い。ポリマー分子のかなりの部分、典型的にはポリマーの約90重量%を構成する部分が、アミノアルキル含有末端基または4 - ヒドロキシビフェニル末端基を少なくとも1個含有し得る。

【0014】以上のことから当業者には明らかなように、本発明で使用することが考えられるPPEには、構造単位またはそれに付随する化学的特徴の変異にかかわらず、現在知られているものすべてが包含される。PPEの少なくともいくつかは「求核種含有PPE」であると好ましい。求核種含有PPEとは、電子に富んでおりこれと反応する電子欠乏の反応性部位を求めることができる化学種を含有するPPEのことである。これらの求核種含有PPEは「官能化(された)PPE」といわれることもある。最終ブレンド中でこの求核種含有PPEまたは官能化PPEは、PPEと他の成分との相溶性が改良されるので共に「相溶化されたPPE」といわれる。したがって、適当な求核種含有PPEは、PPEとブレンドの各種成分との(たとえば、PPEとポリエス\*



ここで、Rは炭素原子2~20個、好ましくは2~10個の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素であり、R<sup>I</sup>は水素または炭素原子1~10個、好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個のアルキル基、アリール基、アシル基もしくはカルボニルジオキシ基より成る群の中から選択され、特に好ましくは水素であり、R<sup>II</sup>は各々が独立して水素または炭素原子1~20個、好ましくは炭素原子1~10個のアルキル基もしくはアリール基より成る群の中から選択され、R<sup>III</sup>とR<sup>IV</sup>は各々が独立して、本質的に水素または炭素原子1~10個、好ましくは1~6個、最も好ましくは1~4個のアルキル

\*テル樹脂との)相溶性に影響を与えるものである。相溶性とはブレンドの成分間のひどい層分離の安定化を含めて意味する。相溶化の改良の指標としては、たとえば、引張り特性の増大、積層傾向の低下、延性の増大および相形態安定化の改善がある。ブレンドの望ましい物理的性質を決定するのは、部分的に、ブレンド成分の相溶性の改良効果である。

【0015】適当な求核種含有PPEを製造するひとつの方法は、(i)炭素 - 炭素二重結合または炭素 - 炭素三重結合と(ii)カルボン酸、酸無水物、酸アミド、イミド、アミン、ヒドロキシル化合物およびカルボン酸アンモニウム塩より成る群の少なくとも1種の化学種とを両方とも有する化合物の少なくとも1種とPPEを反応させることによってPPEを官能化することである。これらの化合物は官能化剤といわれることがある。PPEの官能化を達成するのに使用する代表的な化合物としては、無水マレイン酸、フマル酸、マレイミド(たとえば、N - フェニルマレイミド、1, 4 - フェニレン - ビス - メチレン -  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ビスマレイミド)、マレイン酸ヒドラジド、メチルナド酸無水物、脂肪油(たとえば、大豆油、キリ油、アマニ油、ごま油)、不飽和カルボン酸(たとえば、アクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、オレイン酸)、不飽和アルコール(たとえば、アリルアルコール、クロチルアルコール)、および不飽和アミン(たとえば、不飽和酸のアリルアミン塩およびトリアルキルアミン塩、たとえばフマル酸トリエチルアンモニウム、フマル酸トリ - n - ブチルアンモニウム)がある。官能化された有用なPPEを製造するための典型的な試薬の例は、米国特許第4, 315, 086号、同第4, 755, 566号および同第4, 888, 397号(引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されている。

【0016】非ポリマー性の脂肪族ポリカルボン酸も適当な求核種含有PPEを製造するのに有用である。この化学種(相溶化剤または官能化剤ともいわれる)の群に包含されるものとして、次式(II)で表わされる脂肪族ポリカルボン酸と酸エステルがある。

基もしくはアリール基より成る群の中から選択され、mは1に等しく、(n + s)は2以上、好ましくは2か3に等しく、nとsは各々が0以上である。また、(OR<sup>I</sup>)はカルボニル基に対して $\alpha$ か $\beta$ であり、少なくとも2つのカルボニル基は2~6個の炭素原子によって隔てられている。明らかなことであるが、R<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>、R<sup>III</sup>、R<sup>IV</sup>はこれらの置換基の炭素原子が6個未満であるとアリールではあり得ない。

【0017】適切なポリカルボン酸の代表例はクエン酸、リンゴ酸およびアガリシン酸であり、たとえば無水酸や水和酸のような各種市販形態のものを含む。本発明

で有用な酸エステルの代表例としては、たとえばクエン酸アセチル、クエン酸モノステアリルおよび／またはクエン酸ジステアリルなどがある。本発明で有用な適した酸アミドとしては、たとえばN, N' - ジエチルクエン酸アミド、N, N' - ジプロピルクエン酸アミド、N - フェニルクエン酸アミド、N - ドデシルクエン酸アミド、N, N' - ジドデシルクエン酸アミドおよびN - ドデシルリンゴ酸アミドがある。上記ポリカルボン酸の誘導体もまた本発明の実施の際に使用するのに適している。適切な官能化用化合物の例は米国特許第4, 315, 086号、第4, 755, 566号、第4, 873, 286号および第5, 000, 897号（いずれも引用により本明細書に含まれているものとする）に見ることができる。

【0018】PPEを適当に官能化するのに必要とされる上述の求核種含有官能化剤の量は、組成物中のさまざまな成分間の相溶性を改良するのに充分な量である。すでに述べたように改良された相溶性の目安としては、積層に対する抵抗性、引張り特性や衝撃特性の増大といった物理的性質の改善、および静的条件または低剪断条件下でのブレンド成分相間の形態の安定化がある。

【0019】組成物の成分のいくつかの間で、たとえば、求核種含有PPEと相溶化剤化合物の間、相溶化剤化合物とポリエステル樹脂の間、または求核種含有PPE、相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂の間で、反応が起こり得ると考えられる。これらの反応によりブレンドの成分間のいろいろなコポリマーが生成すると考えられる。PPEの量を基準にした上記官能化剤の有効量は通常約8重量%までであり、約0.05～約4重量%が好ましい。最も好ましい態様の場合、官能化剤の量はPPEの量を基準にして約0.1～約2.0重量%の範囲である。現実の使用量はまた、官能化剤の分子量、官能化剤分子当たりの反応性化学種の数と種類、および最終のPPE - ポリエステル樹脂ブレンドに望まれる相溶性の程度にも依存する。

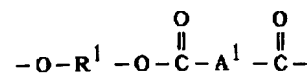
【0020】適当な求核種含有PPEを製造するのに有用な別の方法では、アシル官能基と求核種または求核種に変換され得る化学種を含有する化合物をPPEと反応させる。非限定例を挙げると、クロロホルミルコハク酸無水物、クロロエタノイルコハク酸無水物、トリメリト酸無水物酸塩化物、1 - アセトキシアセチル - 3, 4 - 二安息香酸無水物、およびテレフタル酸酸塩化物がある。このような相溶化用PPEを調製するための他の例と方法は米国特許第4, 600, 741号および第4, 642, 358号（いずれも引用により本明細書に含まれているものとする）に見ることができる。

【0021】本発明組成物の成分Bとして使用するのに適したポリエステルには次式(III)の構造単位を含むものが包含される。

【0022】

## 【化2】

(III)



【0023】ここで、R<sup>1</sup>は各々が独立して、二価の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、ポリオキシアルキレン基またはこれらの混合物であり、A<sup>1</sup>は各々が独立して、二価の脂肪族基、脂環式基、芳香族基またはこれらの混合物である。式(III)の構造を有する適切なポリエステルの例は、ポリ(アルキレンジカルボキシレート)、エラストマー性ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリアリーレートおよびポリエステルコポリマー（たとえば、コポリエステルカーボネートやポリエステルアミド）である。また、比較的低レベルのジエポキシ化合物またはマルチエポキシ化合物で処理してあるポリエステルも包含される。さらに、分枝化剤、たとえば3個以上のヒドロキシル基を有するグリコールまたは三官能性以上の多官能性カルボン酸が導入されている分枝ポリエステルも使用可能である。三官能性以上の多官能性エポキシ化合物、たとえばイソシアヌル酸トリグリシジルによるポリエステルの処理も分枝ポリエステルを製造するのに使用することができる。さらにまた、組成物の最終用途に応じてときには、ポリエステルが酸末端基とヒドロキシル末端基をさまざまな濃度でもっているのが望ましいこともある。

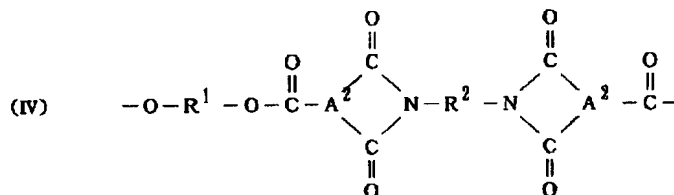
【0024】ポリエステルの少なくともいくらかがたとえばカルボン酸基のような求核基を含有することが好ましい。場合によっては、酸と反応性の化学種を用いて酸末端基の数を、典型的には約30マイクロ当量/g未満に減らすのが望ましいことがある。逆に、ポリエステルのカルボキシル末端基濃度が比較的高いもの、たとえば約5～250マイクロ当量/g、さらに好ましくは約20～70マイクロ当量/gであるものが望ましいこともある。

【0025】R<sup>1</sup>基は、たとえばC<sub>2-10</sub>アルキレン基、C<sub>6-10</sub>脂環式基、C<sub>6-20</sub>芳香族基または、約2～6個、最も普通の場合には2個か4個の炭素原子を含有するアルキレン基を有するポリオキシアルキレン基とすることができる。上記式(III)のA<sup>1</sup>基はp - フェニレンかm - フェニレンまたはこれらの混合物であることが最も多い。このクラスのポリエステルにはポリ(アルキレンテレフタレート)、ポリ(アルキレンナフタレート)およびポリアリーレートが含まれる。ポリエステルは、米国特許第2, 465, 319号、第2, 720, 502号、第2, 727, 881号、第2, 822, 348号、第3, 047, 539号、第3, 671, 487号、第3, 953, 394号および第4, 128, 526号（引用により本明細書に含まれているものとする）に例示されているように業界で公知である。

【0026】ポリ(アルキレンテレフタレート)、たと

例えばポリ(エチレンテレフタレート)(通常「PET」と略記される)、ポリ(シクロヘキシルジメタノールテレフタレート)(通常「PCT」と略記される)、およびポリ(ブチレンテレフタレート)(通常「PBT」と略記される)が本発明に適したポリエステル具体例である。別の適切なポリエステルとしては、たとえば、ポリ(ブチレン-2,6-ナフタレート)(通常「PBN」と略記される)やポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)(通常「PEN」と略記される)を始めとするポリ(アルキレン-2,6-ナフタレート)のようなポリ(アルキレンナフタレート)が包含される。融点が約380℃未満であり、芳香族ジオール、脂肪族または芳香族のジカルボン酸、および芳香族のヒドロキシカルボン酸から誘導された繰返し単位を含む液晶ポリエステルも有用である。有用な液晶ポリエステルの例は米国特許第4,664,972号および第5,110,896号(引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されているものである。ポリエステルのさまざまな混合物も極めて適していることがある。

【0027】各種ポリエステルはそれぞれの対応するガ\*20

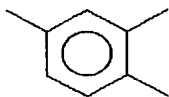


【0030】ここで、R<sup>1</sup>はすでに定義した通りであり、R<sup>2</sup>はポリオキシアルキレン基であり、A<sup>1</sup>は三価の芳香族であって通常はトリメリト酸から誘導され次式の構造(V)をもつ。

【0031】

【化4】

(V)



【0032】このようなポリマーとその製法は、たとえば米国特許第4,544,734号、第4,556,705号および同第4,556,688号(すべて引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されている。ポリエステルは、本発明組成物の高い押出し・成形温度で加水分解を受ける傾向があるので、実際上水を含んでいないのが好ましい。他の成分と混和する前にポリエステルを乾燥させてもよいが、ポリエステルをあらかじめ乾燥させることなく用いてエクストルーダーを真空脱気することによって揮発性の物質を除く方が普通である。

【0033】一般にポリエステルは、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの60:40(重量)混合物中30℃の固有粘度(I.V.)によって決定される数平均分子量が約20,000~70,000の範

\*ラス転移温度(T<sub>g</sub>)および融点(T<sub>m</sub>)によって区別することができる。液晶ポリエステルは一般に、ナフタレートタイプのポリエステルよりT<sub>g</sub>とT<sub>m</sub>が高い。ナフタレートタイプのポリエステルは一般にテレフタレートタイプのポリエステルよりT<sub>g</sub>とT<sub>m</sub>が高い。したがって、液晶またはナフタレートタイプのポリエステルとPPEとから得られるアロイの方が通常は、テレフタレートタイプのポリエステルより高い耐熱性を必要とする用途に適している。テレフタレートタイプのポリエステルとPPEのアロイは一般に、ポリエステルのT<sub>g</sub>とT<sub>m</sub>が低めであるので加工し易い。したがって、利用するポリエステルまたはポリエステルブレンドの選択は、部分的に、そのPPE-ポリエステルアロイの目的とする最終用途が必要とする所望の特性プロファイルによって決まる。

【0028】ポリエステルは次式(IV)の構造単位を含み得る。

【0029】

【化3】

囲内である。本発明のもうひとつの要素はPPEとポリエステル樹脂に対する相溶化剤化合物(単に相溶化剤ともいう)である。適切な相溶化剤化合物としては、官能化されたPPEおよびポリエステル樹脂上に存在する求核基と反応することができる求電子基を含有する化合物がある。有用な求電子基の例にはたとえばエポキシ基やオルトエステル基が包含される。好ましい相溶化剤化合物としては、多くのオルトエステルを含有する化合物、エポキシ樹脂、および上記の求電子基を含有するポリオレフィン性化合物がある。相溶化剤化合物は分子当たり少なくとも2個の求電子基を含有するのが好ましいが、単官能性の化学種が多少存在することもできる。相溶化剤は1種より多くの求電子化学種を含有していることも可能である。

【0034】本発明のひとつの態様の場合、相溶化剤化合物は、その相溶化剤化合物を含まないだけで他の点はまったく同じ組成物と比べて相溶性が改良された熱可塑性樹脂組成物が提供されるように有効な量で添加する。すでに述べたように、相溶性とは、ブレンドの成分間の全体的な相分離を最小化することを包含して意味する。改良された相溶化の指標としては、たとえば、引張り特性の増大、層間剥離傾向の低下、延性の増大および相形態安定化の改善がある。ブレンドの望ましい物理的特性を決定するのは、部分的に、ブレンド成分の相溶性の改

良効果である。

【0035】相溶化剤化合物は通常液体か固体のエポキシ化合物かオルトエステル化合物である。分子量が約100～約10,000の相溶化剤化合物が好ましい。すでに論じたように、好ましい相溶化剤化合物は分子当たり少なくとも2個の反応性の基を含むが、この反応性の基の平均数は分子当たり2未満であってもよい(たとえば、相溶化剤化合物は1分子中にいろいろな反応性の基をもつ反応性の化合物の混合物であってもよい)。一般に、PPE組成物の加工条件に対して安定でありオルトエステル分子部分ともエポキシ分子部分とも反応しないほとんどあらゆる基のいずれかによって2個以上のオルトエステル分子部分またはエポキシ基を結合することができる。有用な結合基の代表例としては、アルキル、シクロアルキル、アリール、エステル、アミド、ヘテロアリール(たとえば、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、フランなど)、ホスホリル、スルホニル、ジアルキルケイ素などがある。本発明に有用なオルトエステル化合物またはエポキシ化合物の他の例として、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノ、ピロカテコール、ビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールA、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、ポリプロピレングリコール、水素化ビスフェノールA、サリゲニン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、カシューフェノール、ジヒドロキシジフェニルスルホンおよび2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンのようなビスフェノール類のオルトエステル誘導体およびエポキシ誘導体; ハロゲン化ビスフェノール類のグリシジルエーテル; ブタンジオールのジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテル類; フタル酸グリシジルのようなグリシジルエステル類; N, N-ジグリシジルアニリンのようなグリシジルアミン類; エポキシド化ポリオレフィンおよびエポキシド化大豆油のような線状のエポキシ樹脂; ビニルシクロヘキサジエノキシドおよびジシクロペンタジエノキシドのような環状のエポキシ樹脂; ヘキサヒドロフタル酸無水物、ダイマー酸のグリシジルエステル類; ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸、ヒダントインから誘導されるアミンエポキシ樹脂; p-アミノフェノール、p-オキシ安息香酸から誘導される混合エポキシ樹脂; サリチルエポキシ樹脂およびノボラックフェノール型樹脂; ハロゲン化ビスフェノール類のオルトエステル誘導体およびエポキシ誘導体; ブタンジオールのビス-オルトエステルエーテルのようなオルトエステル類; ビス-オルトエステルフタレートのような化合物; ならびにグリセロールオルトエステル、グリシドールおよびフタロイルクロライドの反応によって製造されるエポキシオルトエステルフタレートのような混合種がある。このエポキシ化合物およびオルトエステ

ル化合物はまた、PPE、ポリエステルまたは両者と反応する他の基を含有していることもできる。相溶化剤化合物は単独または2種以上の混合物として使用できる。

【0036】相溶化剤はまた、オルトエステル官能基、エポキシ官能基、またはエポキシ官能基とオルトエステル官能基の混合物を含有するポリマーも包含し得る。このようなオルトエステルで置換されたポリマーの例としては、たとえば、オルトエステル官能性のポリスチレンとポリオレフィン(すなわち、ポリエチレンやポリプロピレン)、オルトエステル官能性のエラストマー(たとえば、EPR、EPDM、およびスチレンをベースとするブロックコポリマー)、オルトエステル官能性のポリシロキサン、オルトエステル官能性のポリカーボネート、ポリイミドおよびポリエーテルイミド、オルトエステル官能性のポリアルキレングリコール、ならびに類似のオルトエステル置換ポリマーがある。エポキシ分子部分を含有する類似のポリマーも有用である。

【0037】「オルトエステル」という用語は、ひとつの炭素原子が直接炭素-炭素結合によって他の炭素原子のひとつに結合し、別の3つの炭素原子には酸素を介して結合している化合物を指す。このオルトエステルは次の構造(VI)で特徴付けられる。

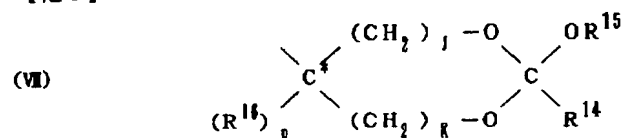


ここで、R<sup>6</sup>は炭化水素基、通常はC<sub>1-4</sub>の第一級か第二級のアルキル基である。R<sup>6</sup>基は同じでも異なってもよく、さらに一緒になって各種環状構造を形成していてもよい。このオルトエステルは、仮想上のオルト酸R-C(OH)<sub>3</sub>のエステルであると考えることができる(ただし、Rは有機基である)。このようなオルト酸の存在はほとんど知られていない。すなわち、これらは即座に脱水して通常のカルボン酸になってしまうからである。しかしながら、このような酸のエステルは知られており、本発明の組成物はある種のポリマーで置換されたこの種のエステルを含む。

【0038】オルトエステル基を含有するポリオレフィンおよびポリオレフィンコポリマーは相溶化剤として有用である。このオルトエステル官能性のポリオレフィンまたはポリオレフィンコポリマーは、次式(VII)で表わされるオルトエステル分子部分を含有するのが好ましい。

【0039】

【化5】



【0040】ここで、R<sup>15</sup>はC<sub>1-4</sub>の第一級か第二級のアルキル基であるか、またはC\*と共に第二の5員環または6員環を形成するアルキレン基であり、R<sup>14</sup>はC

$C_{1-4}$ の第一級か第二級のアルキル基または $C_{6-10}$ の芳香族基であるか、または $R^{14}$ と $R^{15}$ が、これらが結合している原子と共に一緒になって5員環、6員環または7員環を形成し、 $R^{16}$ は水素または $C_{1-4}$ の第一級か第二級のアルキルであり、 $K$ は0か1であり、 $J$ は1から2-Kまでであり、 $p$ は $R^{15}$ と $C^*$ が環を形成しているときは0、それ以外の場合は1である。

【0041】 $R^{15}$ 基は $C_{1-4}$ の第一級か第二級のアルキル基、たとえばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチルまたは $sec$ -ブチルであり得る。第一級の基、特にメチル基が一般に好ましい。 $R^{15}$ は分子の他の部分と共に第二の5員環または6員環を形成することも可能である。このため、オルトエステル環中の炭素原子のひとつを $C^*$ で表わして前記第二の環の一部としての役割を示してある。

【0042】 $R^{14}$ 基は $R^{15}$ に対して上記で定義した $C_{1-4}$ の第一級か第二級のアルキル基であってもよいしまたは $C_{6-10}$ の芳香族基（好ましくは芳香族炭化水素基）であってもよい。最後に、 $R^{14}$ と $R^{15}$ は一緒になってこれらに結合している原子と共に5員環、6員環または7員環を形成することも可能である。 $R^{16}$ 基は水素でもよいし、または $R^{14}$ や $R^{15}$ に似たアルキル基でもよい。水素が好ましい。

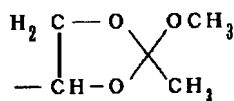
【0043】 $J$ と $K$ の値は、この環状のオルトエステル分子部分が5員環であるか6員環であるかによって変わる。一般に5員環が好ましい。すなわち、 $K$ が0で $J$ が1である。しかし、本発明は6員環が存在する組成物も包含し、この場合 $J$ と $K$ が両方共1であるかまたは $K$ が0で $J$ が2である必要がある。添字 $p$ の値もまたオルトエステル分子部分の環状構造に依存する。 $C^*$ が $R^{15}$ と共に環構造の一部となっていればその4つの原子価はすべて満たされており、 $p$ は0である。そうでない場合は $p$ が1である。

【0044】オルトエステルで官能化された相溶化剤化合物中に存在し得る代表的なオルトエステル分子部分(VIII)を次に示す。

【0045】

【化6】

(VIII)



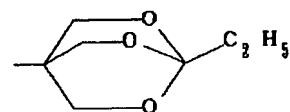
【0046】この基は4-(2-メトキシ-2-メチル\*

\*-1,3-ジオキソラニル)基ともいうことができ、通常好ましいものである。このような化合物の製造中間体としては4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソランがあり、これはグリセロールとオルト酢酸メチルとの反応によって得ることができる。実質的に純粋な形態のこの化合物およびこれと構造上関連する化合物の改良された製法ならびにそうして得られる生成物は米国特許第5,231,197号(引用により本明細書に含まれているものとする)に開示されている。次式の代表的なオルトエステル分子部分(IX)がオルトエステル官能性相溶化剤化合物中に存在し得る。

【0047】

【化7】

(IX)



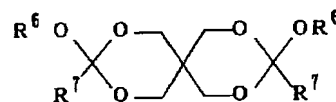
【0048】この分子部分は4-(1-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクチル)基ということができ、そのメチロール誘導体はオルト酢酸エチルとほぼ等モル量のペンタエリトリールとの反応によって製造することができる。このオルトエステルで変性されたポリオレフィンの製造法は米国特許第5,153,290号および第5,132,361号(いずれも引用により本明細書に含まれているものとする)に見ることができる。

【0049】相溶化剤として有用なビス(オルトエステル)の一例は次式(X)で表わされる。

【0050】

【化8】

(X)



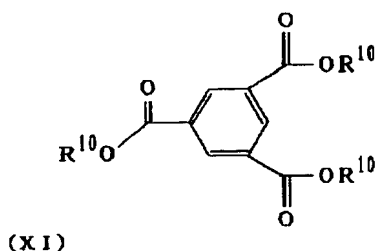
【0051】ここで、 $R^6$ は式(VI)に対して定義した通りであり、 $R^7$ は $C_{1-4}$ の第一級か第二級のアルキル、 $C_{6-10}$ の芳香族基が好ましく、または $R^6$ と $R^7$ は結合して5員環もしくは6員環を形成する。有用なオルトエステル化合物の別の例として、次式(XI)の化合物がある。

【0052】

【化9】

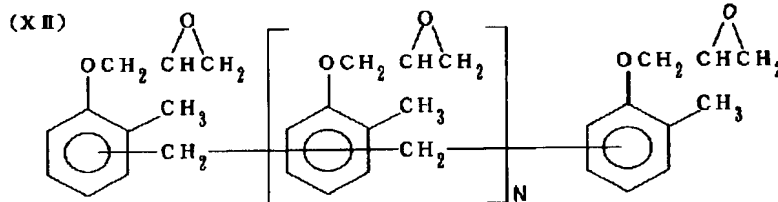


15



【0053】ここで、R<sup>10</sup>はオルトエステル基を含有する分子部分であり、式 (VIII) と式 (IX) の構造で表わされるオルトエステルが好ましい。式 (XI) の化合物のような相溶化用化合物を製造するにはいくつかの異なったやり方が有用である。これらの方法としては、(i) ヒドロキシオルトエステルを酸の二塩化物か三塩化物で直接アシル化するか、(ii) 求電子性の二官能性モノマーを層間移動触媒による求核置換反応によってヒドロキシオルトエステルでエーテル化するか、(iii) テトラオールをトリメチルオルトアセテートで直接オルトエステル交換する。

【0054】出発化合物のヒドロキシオルトエステルである4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソランおよび4-ヒドロキシメチル-1-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2]オクタンは米国特許第5,132,373号および1981年ポリマー誌(Polymer Journal)第13巻第715頁(いずれも引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されているようにして製造した。これらのヒドロキシオルトエステルまたは構造上類似のモノマーの少なくとも1種の2モルを酸の二塩化物か三塩化物と結合することができる。エーテル化反応を実施\*30

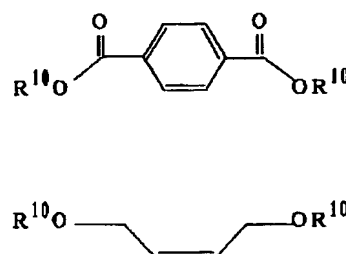


【0057】ここで、Nは0またはそれ以上であり、通常は0から約5までである。エポキシクレゾールノボラックはチバ・ガイギ(Ciba-Geigy)からECN1235

(Nの平均値=0.7)、ECN1273(Nの平均値=2.8)、およびECN1299またはECN9495(Nの平均値=3.4)として入手可能である。

【0058】出発フェノール類には特に制限がないが、適切なフェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ビスフェノールA、レゾルシノール、p-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールS、およびこれらの混合物がある。エポキシ基を含むポリオレフィンおよびポリオレフィンコポリマーも相溶化剤として有用である。このようなオレフィン性化合物の例としては、た\*50

16



\*するには、ヒドロキシオルトエステルと二官能性の求電子化合物から出発するか、逆に求電子性のオルトエステルと二官能性の求核性結合単位(たとえば、ジオールジアニオン、ビスフェノールジアニオンまたはジカルボキシレート塩)を反応させる。

【0055】オルトエステル交換法を実施するには、ペンタエリトリール(2つのヒドロキシル基の1,2-位または1,3-位の性質を有するテトラオールのいずれも使用することが可能であるが)から出発して環状ジオキソランまたはジオキサン環構造を形成させる。多くの糖化合物がこの方法に適している可能性がある。すでに述べたようにエポキシ化合物も有用な相溶化用化合物である。ノボラックフェノール型エポキシ樹脂が好ましいことがある。有用なノボラックフェノール樹脂としては、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるものがある。この好ましいノボラックフェノール型エポキシ樹脂は、通常ノボラック型フェノール樹脂をエピクロロヒドリンと反応させて次式(XII)に概略を示す構造とすることによって得られるものを包含する。

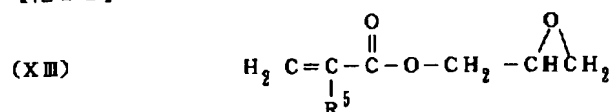
【0056】

【化10】

※たとえば、α-オレフィンとα,β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとのコポリマーがある。ここでα-オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などを意味する。これらの中でエチレンが好ましい。α,β-不飽和酸のグリシジルエステルは一般式(XIII)の化合物である。

【0059】

【化11】



【0060】ここで、R<sup>5</sup>は水素原子または低級アルキル基を表わす。α,β-不飽和酸のグリシジルエステル

の例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルがある。エポキシ官能性ポリオレフィンのは約60～約99.5重量%の $\alpha$ -オレフィンと約0.5～約40重量%、好ましくは約3～約30重量%の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとを含有するオレフィン性コポリマーが好ましい。グリシジルエステルの量が約0.5重量%未満であると、認識できる程の効果はまったくまたはほとんど観察されない。逆に、約40重量%を越えると相溶化用のPPEとの熔融混和中にゲル化が起こって生成物の押出し安定性、成形性および機械的特性を損なう。このエポキシ官能性のポリオレフィンを、たとえば線状低密度ポリエチレン（通常は「LLDPE」と略記される）、ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレンコポリマーのような各種の非官能化ポリオレフィンとブレンドすることも可能である。ただし、全体のエポキシ含量は上記範囲内とする。

【0061】エポキシ官能性のポリオレフィンとして適したコポリマーまたはターポリマーとしては、たとえば、エチレン-アクリル酸グリシジルコポリマー、エチレン-メタクリル酸グリシジルコポリマー、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニルターポリマー、エチレン-メタクリル酸グリシジル-アクリル酸メチルターポリマー、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジルターポリマーがある。好ましいエポキシ官能性ポリオレフィンは、住友化学株式会社(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)からイゲタボンド(IGETABOND)およびボンドファスト(BONDFAST)という商標で、またエルフ・アトケム(Elf Atochem)からロタダー(LOTADER)という商標で入手できる。

【0062】相溶化剤化合物は、組成物の物理的性質、たとえば引張り強さや伸びを改良するのに有効な量で使用する。相溶化剤化合物の現実の使用量は、たとえば求核種含有PPEと相溶化剤との反応性、所望の相溶化度、存在する反応性の基の数、その他類似の要素のようなくつかの要因に応じて変化する。相溶化剤化合物の量は通常、組成物全体の重量を基準にして約0.1～約20重量%の範囲である。さらに好ましい場合、相溶化剤化合物の量は通常、組成物全体の重量を基準にして約0.5～約15重量%の範囲である。相溶化剤化合物の正確な量は当業者であれば余計な追加の実験をすることなく決定することができる。

【0063】本発明の組成物はさらに、PPEおよびポリエステル樹脂に対する相溶化剤化合物ではない少なくとも1種の耐衝撃性改良剤を含有していることもある。この耐衝撃性改良剤としては、アルケニル芳香族化合物とジエンのブロック（通常はジブロック、トリブロックまたはラジアルテレブロック）コポリマーがある。少なくとも1つのブロックがスチレンから誘導され、少なくとも1つのブロックがブタジエンとイソプレンの少なくとも

も1つから誘導されていることが最も多い。特に好ましいのは、ポリスチレンブロックとジエンから誘導されたブロックとからなりその脂肪族不飽和が水素化によって優先的に除去されているトリブロックコポリマーとジブロックコポリマーである。各種コポリマーの混合物も有用なときがある。耐衝撃性改良剤の重量平均分子量は通常約50,000～300,000の範囲である。このタイプのブロックコポリマーはシェル・ケミカル社(Shell Chemical Company)からクレートン(KRATON)という商標で市販されており、たとえばD1101、D1102、G1650、G1651、G1652、G1701およびG1702というグレードがある。

【0064】他の適切な耐衝撃性改良剤はコア-シェルタイプのグラフトコポリマーである。一般にこれらは、主として共役ジエンからなるゴム質のコアまたは主として架橋アクリレートからなるゴム質のコアと、その上で重合されたモノアルキルアレーンモノマーおよび/またはアクリルモノマー単独かまたは好ましくは他のビニルモノマーとの組み合わせから誘導された1個以上のシェルとをもっている。コア-シェルコポリマーはペレットや粉末の形態で、たとえばローム・アンド・ハース社(Rohm and Haas Company)からEXL-3330、EXL-3691、EXL-2600、EXL-2607、EXL-2647、EXL-3386およびEXL-3607などといった商品名で広く市販されており、また米国特許第3,808,180号、第4,034,013号、第4,096,202号、第4,180,494号および第4,292,233号に記載されている。

【0065】上述の耐衝撃性改良剤のいろいろな混合物もまたときに有用なことがある。一般に存在する耐衝撃性改良剤の量は、使用した場合、耐衝撃性改良剤を含まないだけで他は同じである組成物と比べて組成物の物理的性質、たとえば延性を改良するのに有効な量である。改良された延性は、増大した衝撃強さまたは増大した破断時引張り伸びによって示すことができる。通常耐衝撃性改良剤は組成物全体の重量に対して約1～約20重量%の範囲で使用する。好ましい範囲は組成物全体の重量に対して約3～約15重量%であり、最も好ましい範囲は組成物全体の重量に対して約5～約12重量%である。使用する耐衝撃性改良剤の正確な量およびタイプまたは組み合わせは最終のブレンド組成物に必要なとされる要件に部分的に依存する。

【0066】本発明のポリマー混合物はまた、そのポリマー混合物の配合温度より融解温度が低い非エラストマー性の金属塩を含んでいてもよい。この金属塩の融解温度がポリマー混合物の配合温度より低いということは重要である。この融解温度が配合温度以上であると金属塩が機械的特性を改良する効力が落ちる。この配合温度とは、本発明のポリマー混合物の成分を混合して熔融状態または類似の状態が多かれ少なかれ均一な一体とする

きの温度である。一般にこの配合温度は約 250℃ 以上であり、約 280～330℃ が普通である。

【0067】適切な金属塩は無機または有機の塩であり、有機酸の金属塩の方が好ましい。適した有機酸は飽和または不飽和の脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族または芳香族のスルホン酸またはホスホン酸、および硫酸水素アルキルの塩である。これらの塩の有機部分の分子量は約 500 以下が好ましく、約 300 以下であるとさらに好ましい。特定の有機酸としては安息香酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、グルコン酸およびドデシルベンゼンスルホン酸があるがこれらに限定されることはない。

【0068】適切な金属塩は、その塩の融解温度がポリマー混合物の配合温度より低い限り広範囲の金属から誘導することができる。カルシウム、アルミニウムおよび亜鉛のような金属が好ましい。しかし、ナトリウム、リチウム、カリウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、銅、コバルトおよび鉄のような金属が排除されるわけではない。特にステアリン酸の金属塩は適当な融解温度を持ち、しかも純粋な形態で広く市販されているので好ましい。

【0069】非エラストマー性の金属塩の量は、使用する場合、組成物の物理的性質、たとえば延性を改良するのに有効な量である。すでに述べた通り、改良された延性は衝撃強さの増大または破断時引張り伸びの増大によって示すことができる。一般に金属塩は組成物全体の重量に対して約 0.01～約 5 重量%の範囲で存在する。好ましい範囲は約 0.1～約 3 重量%であり、最も好ましい範囲は組成物全体の重量に対して約 0.2～約 2 重量%である。

【0070】本発明の組成物はさらに、アルケニル芳香族化合物の非エラストマー性ポリマーを少なくとも 1 種含有していてもよい。このタイプの適切なポリマーは塊状重合、懸濁重合および乳化重合を始めとする業界で公知の方法によって製造できる。一般にこれらは構造単位の少なくとも約 25 重量%が次式 (XIV) のアルケニル芳香族モノマーから誘導されている。

【0071】

【化 12】



【0072】ここで、R<sup>8</sup> は水素、低級アルキルまたはハロゲンであり、Z はビニル、ハロゲンまたは低級アルキルであり、p は 0～5 である。これらの樹脂には、スチレン、クロロスチレンまたはビニルトルエンのホモポリマー、スチレンとアクリロニトリル、ブタジエン、α

-メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンおよび無水マレイン酸に代表される 1 種以上のモノマーとのランダムコポリマー、ならびにブレンドやグラフトを含むゴムで改質されたポリスチレン（ここで、ゴムはポリブタジエンまたは約 98～68% のスチレンと約 2～3% のジエンモノマーとのゴム質コポリマーである）が包含される。これらのゴムで改質されたポリスチレンの中には耐衝撃性（ハイインパクト）ポリスチレン（通常「HIPS」といわれる）がある。線状ブロックコポリマー、ラジアルブロックコポリマーまたはテーパー型ブロックコポリマーの構造を有するスチレンとブタジエンの非エラストマー性ブロックコポリマー組成物も使用することができる。これらは、フィナ・オイル (Fina Oil) のような会社からフィナクリア (FINACLEA R) という商標で、またフィリップス (Phillips) からケイレージン (K-RESINS) という商標で市販されている。

【0073】非エラストマー性のアルケニル芳香族化合物のポリマーの量は、使用する場合、組成物の流動性を改良するのに有効な量である。改良された流動性は粘度の低下または射出成形中に部品を充填するのに必要な射出圧力の低下によって示すことができる。一般に非エラストマー性のアルケニル芳香族化合物は組成物全体の重量に対して約 1～約 20 重量%の範囲で使用する。好ましい範囲は約 3～約 15 重量%であり、最も好ましい範囲は組成物全体の重量に対して約 5～約 12 重量%である。

【0074】また本発明の組成物はさらに、酸化防止剤、難燃剤、滴下抑制剤、結晶化造核剤、染料、顔料、着色剤、強化材、充填材、安定剤、帯電防止剤、可塑性および滑剤より成る群の中から選択された少なくとも 1 種の添加剤を有効量で含むこともできる。これらの添加剤はその有効な量および配合方法を含めて業界で公知である。添加剤の有効量は広範囲に変えることができるが、通常は組成物全体の重量に対して約 50 重量%まで、あるいはそれ以上の量で存在する。

【0075】求核種含有 PPE または求核種含有 PPE と官能化されていない PPE の混合物と、ポリエステル樹脂との比は、組成物が満足すべきさまざまな特性要件に応じて約 99:1 から 1:99 まで変えることができる。得られる組成物は、ポリエステル粒子が分散した PPE マトリックス相とすることも、PPE 粒子が分散したポリエステルマトリックスとすることもできる。ポリエステルの連続相を有する組成物の場合、一般に好ましい範囲は、相溶化用 PPE または相溶化用 PPE と通常の PPE の混合物が約 1～60 重量%、ポリエステル樹脂が約 99～40 重量%、そして求核種含有相溶化用化合物が約 0.1～20 重量%である。一般に最も好ましい範囲は、求核種含有 PPE または求核種含有 PPE と求核種によって官能化されていない PPE との混合物が約 10～40 重量%で、ポリエステル樹脂が約 90～6

0重量%である。求電子種含有相溶化剤化合物の好ましい範囲は通常、いろいろな要因の中で特に相溶化剤化合物1分子当たりの求電子種の数、ポリマーブレンド中における求核基と求電子基の反応性、および各種成分間に望まれる相溶化の程度に依存する。また、耐衝撃性改良剤の役割を果たすことができる物質に求電子基が存在する場合には、所望の靱性の程度を考慮すべきである。PPEの連続相を有する組成物の場合、PPEとポリエステルのは上記と逆にすることができる。当業者であれば、余計な追加の実験をすることなく、目指す所望の物理的性質に基づいて必要とされる相溶化剤化合物の量とタイプを最適化することができる。

【0076】また、驚くべきことに、官能化されたPPEを官能化されていないPPEで希釈してポリエステル樹脂とのブレンド組成物の粘度を調節することができるということも見出された。この発見により、官能化されたPPEのマスターバッチを調製し、官能化されていないPPE並びに相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂更には他の成分と混合して最終組成物の各種最終用途の要求を満たすようにいろいろな粘度範囲の一群の類似の組成物を共通の出発材料から形成することが可能になる。

【0077】さらに、求核種含有PPE、相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂を一緒にすることによって、PPEが適当に官能化されていないかまたは成分間の相溶性を改良するには官能化の程度が不充分である比較組成物に対して、通常の自動車用溶剤に対する耐薬品性が顕著に改良された組成物を得ることが可能になるということが発見された。したがって、本発明の別の態様では、官能化されたPPEを相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂と組み合わせて使用して優れた耐薬品性を得る。

【0078】本発明の相溶化されたPPE-ポリエステルブレンドは上記材料を配合物に望まれる追加の添加剤と共に緊密に混合することを含む各種方法によって製造することができる。適した手順として溶液混和および熔融混和がある。工業的なポリマー加工施設では熔融混和装置が容易に利用できる。通常は熔融混和法が好ましい。そのような熔融配合法で使用する装置の例としては、同方向または反対方向に回転するエクストルーダー、単軸式エクストルーダー、ディスク-バックプロセッサ、その他各種タイプの押出し装置がある。場合により、混和した材料をダイ中の小さい押出し穴を通してエクストルーダーから出し、得られた熔融樹脂のストランドを水浴中を通して冷却する。冷却したストランドは、包装しさらに取り扱うための小さいペレットに切断することができる。

【0079】最初にすべての成分を加工系に加えてもよいし、あるいはある種の添加剤を互いに、または主要なポリマー成分、すなわちPPE、相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂のいずれかと前もって予備的に配合し

ブレンドする前に、求核種含有PPEを製造するのに使用する代表的試薬の少なくともひとつとPPEを最初に予備配合すると、衝撃強さや伸びのようなある種の特性が高まる可能性があるようである。本発明の組成物は、加工の際に別個のエクストルーダーを使用してもよいが、長さに沿って各種成分を受容する多数の供給口を有する単一のエクストルーダーを使用しても製造できる。また、供給口間の各セクションで少なくとも1個の脱気口を使用してメルト（熔融物）の（大気圧または減圧下）脱気を可能にするのが有利なこともある。当業者であれば、余分な追加の実験をすることなく、配合の時間と温度、および成分添加の位置と順序を調節することが可能である。

【0080】本発明の組成物は、たとえばポリカーボネート、ポリアミド、ポリエーテルイミドおよびポリスルホンのような他の熱可塑性樹脂を含まない。本発明の組成物から製造される改良された成形品が本発明の別のひとつの態様であることも明らかであろう。

#### 【0081】

【実施例の記載】本発明のいくつかの具体例を示すために以下に実施例を挙げる。これらの実施例はいかなる意味でも本発明を限定するものではない。特に断らない限りパーセントはすべて組成物全体の重量に対する重量%である。

#### 実施例

さまざまなオルトエステル相溶化用化合物を製造するのに使用した代表的な方法を以下に示す。

#### 【0082】テレフタロイルビスオルトエステルの合成：

方法A： 添加漏斗、窒素導入口および温度計を備えた2リットルの3ツ首丸底フラスコ中で、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラン（70g、472.5ミリモル）とトリエチルアミン（132ml、944ミリモル）の混合物をジクロロメタン500mlに溶解し、正の窒素雰囲気下に保った。この溶液を氷浴で冷却した。次に、ジクロロメタン500mlに溶かしたテレフタロイルクロライド（47.96g、236ミリモル）の溶液を2時間に渡って加えた。この間反応温度を15℃未満に保った。添加完了後反応混合物を室温で一晩攪拌した。沈殿したトリエチルアンモニウム塩酸塩を焼結ガラス漏斗でろ過した。有機のろ液を水で繰返し洗浄し（3×500ml）、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、減圧濃縮して81g（80%）の生成物を得た。これはそのまま使用した。

【0083】方法B： 3ツ首丸底フラスコに、メカニカルスターラー、凝縮器、温度計および均圧用添加漏斗を装着した。このフラスコに、アドゲン(Adogen)464（2.5g）、トルエン（500ml）、脱イオン水（160ml）および50%NaOH水溶液（165

g) を仕込んだ。フラスコを氷浴で10℃未満に冷却した。中味を急速に攪拌しながら前記ヒドロキシオルトエステル(150g、1.01モル)を加えた。トルエンに溶かしたテレフタロイルクロライド(121.8g、0.6モル)(2M溶液)を1時間の間滴下して加えた。その間温度は10℃以下に保った。添加完了後反応混合物をさらに30分間攪拌した。層を分離させ、有機層にトリエチルアミンを5ml加えた後これを水で洗い(3×500ml)、乾燥し(MgSO<sub>4</sub>)、ろ過し、高熱(40℃)をかけることなく濃縮した(ロータリーエバポレーター)。次にこれを高真空にして痕跡量のトルエンを除去した。粗生成物が86%の収率で得られた。これはさらに精製することなく用いた。

【0084】ブテニルビスオルトエステルの合成: 150mlの丸底フラスコに、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラン(19.26g、130ミリモル)、1,4-ジブromo-2-ブテン(10.7g、50ミリモル)、トルエン(40ml)、30%水酸化ナトリウム水溶液(35g、262ミリモル)およびベンジルトリエチルアンモニウム塩酸塩(890mg、3.9ミリモル)を仕込んだ。窒素下に保ったまま、混合物全体を激しく攪拌し、油浴で8時間60℃に、そして一晩室温に加熱した。有機層をジクロロメタン(100ml)、トリエチルアミン(3ml)で希釈し、水で洗浄し(2×100ml)、乾燥し(MgSO<sub>4</sub>)、そして減圧下で濃縮して粗生成物15.5g(収率98%)を得た。これは<sup>1</sup>Hと<sup>13</sup>CのNMRによりはっきりと見えた。減圧蒸留して純粋な生成物8.9g(56%)を液体として得た。沸点170~178℃/0.4トル。

【0085】スピロ-ビスオルトエステルの合成: トリメチルオルトアセテート(9.25g、77ミリモル)を窒素下で、p-トルエンスルホン酸を15mg含有するベンゼン(55ml)中のペンタエリトリール(5.0g、36.7ミリモル)の混合物に加えた。得られた混合物を窒素下で一晩攪拌した。反応しなかった不溶性のペンタエリトリールをろ過し、有機のろ液を無水炭酸ナトリウムと共に1時間攪拌することによって中和した。ろ過、減圧濃縮によって白色粉末を2.22g得た。これは<sup>1</sup>HのNMRによると所望の構造の異性体混合物であった。

【0086】トリスオルトエステルの合成: 前記方法Aと同様な手順に従って、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソラン(50.22g、339ミリモル)、およびジクロロメタン(315ml)中のトリエチルアミン(95ml)から、ジクロロメタン(50ml)中の1,3,5-ベンゼントリカルボン酸三塩化物(30g、113ミリモル)によるアシル化によって、トリスオルトエステル化合物を製造した。室温で一晩攪拌した後反応混合物を同様に処理

し、所望の生成物をろう状の固体として88%の粗収率で得た。これはさらに精製することなく使用した。

【0087】以下の例と加工条件は本発明の具体例を示す。組成物は通常、設定温度を約250~290℃とし、コンパウンディング中のメルトを約10~30インチのHgの真空にしてウェルディング・エンジニアーズ(Welding Engineers)20mm二軸式エクストルーダーで押出す。得られた組成物は通常、温度設定を約270~295℃とし、金型温度を約70~130℃にしたエンジェル(Engel)30トン射出成形機を用いて成形する。組成物から成形した試験片について、ASTMのD256に従って(サンプルサイズを2.5インチ×0.5インチ×0.125インチとして)ノッチ付きアイゾット(Izod)衝撃強さを、またASTMのD638に従ってI型とV型の試験片を用いて引張り降伏と破断時引張り伸びを測定した。層間剥離は目視検査で決定した。

【0088】以下の組成物に使用した材料は次の通り。PPEは、ジー・イー・プラスチック(GE Plastics)から入手した、25℃のクロロホルム中で測定した固有粘度が約0.46dl/gのポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)樹脂である。VVR-PPEは、ジー・イー・プラスチック(GE Plastics)から入手した、25℃のクロロホルム中で測定した固有粘度が約0.46dl/gのポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)樹脂であって、真空脱気しつつ押出した後熱トルエンに溶解しメタノール処理によって沈殿させたものである。このVVR-PPEは使用前に約110℃で乾燥した。

【0089】PPE-FAは、2重量%のフマル酸をPPEと共に押出した後熱トルエンに溶解しメタノール処理によって沈殿させて製造した求核種含有PPEである。このPPE-FAは使用前に約110℃で乾燥した。BF-Eは、住友化学工業株式会社(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)からボンドファスト(BONDFAST)Eという商標で入手した(ポリエチレン-コ-12%グリシジルメタクリレート)である。

【0090】B-OEは、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソランとテレフタロイルクロライドから誘導されたビスオルトエステルである。T-OEは、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソランと1,3,5-ベンゼントリカルボン酸三塩化物から誘導されたトリスオルトエステルである。

【0091】EPDMは、コポリマー(Copolymer)からエプシン(EPSYN)という商標でグレード801として販売されているエチレン-プロピレン-ジエンエラストマーである。EP-OEは、4-ヒドロキシメチル-2-メトキシ-2-メチル-1,3-ジオキソランから誘導されたアクリレートオルトエステル約2重量%で官能化されたEPDMである。

【0092】IMは、シェル・ケミカル社(Shell Chemical Co.)からクレートン(KRATON)G1651という商標で入手したスチレン - (エチレン - ブチレン) - スチレンタイプの耐衝撃性改良剤である。PBT-1は、フェノールと1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量で1 : 1の混合物中30℃で測定したI. V. が約0.76で、酸末端基濃度が約56  $\mu\text{eq/g}$ 、Tgが約40～45℃、Tmが約225℃のポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂である。

【0093】PBT-2は、フェノールと1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量で1 : 1の混合物中30℃で測定したI. V. が約1.17で、酸末端基濃度が約46  $\mu\text{eq/g}$ 、Tgが約40～45℃、Tmが約225℃のポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂である。PETは、フェノールと1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量で1 : 1の混合物中30℃で測定したI. V. が約0.72で、酸末端基濃度が約20  $\mu\text{eq/g}$ 、Tgが約70～75℃、Tmが約265℃のポリ(エチレンテレフタレート)樹脂である。

【0094】PENは、フェノールと1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量で1 : 1の混合物中30℃で測定したI. V. が約0.75で、酸末端基濃度が約11  $\mu\text{eq/g}$ 、Tgが約120～129℃、Tmが約265℃のポリ(エチレンナフタレート)樹脂である。PBNは、フェノールと1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンの重量で1 : 1の混合物中30℃で測定したI. V. が約0.75で、酸末端基濃度が約10  $\mu\text{eq/g}$ 、Tgが約80～85℃、Tmが約243℃のポリ(ブチレンナフタレート)樹脂である。

【0095】ZStは、アルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から入手した融点が約128～130℃のステアリン酸亜鉛である。

表 1

サンプル	1	2	3	4	5	6
PPE	32.4	0	0	0	0	0
VVR-PPE	0	32.4	0	0	0	0
PPE-FA	0	0	32.4	32.4	32.4	32.4
BF-E	7.5	7.5	0	7.5	7.5	12.5
IM	5	5	12.5	5	5	0
PET	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9
ZSt	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2
ノッチ付アイゾット (ft-lb/in)	0.2	0.2	0.7	1.5	2.0	1.4
ノッチ無アイゾット (ft-lb/in)	5.5	4.9	NB	NB	NB	NB
引張り強さ(psi)	4001	4128	6388	6958	6781	6428
極限伸び(%)	4B	4B	14D	18D	26D	26D

D : 延性、B : 脆性

表のデータから分かるように、サンプル1は官能化されていないPPEをエポキシ官能性ポリオレフィンおよびポリエステル樹脂と共に含有する従来技術の代表的な対照ブレンドである。射出成形して試験部品にしたときこのサンプルは、衝撃特性と引張り特性が非常に低いことから分かるように物理的性質が極めて悪かった。真空脱気したPPE(VVR-PPE)を利用したサンプル2は同様に物理的性質が極めて悪かった。サンプル3は求核種含有PPE(PPE-FA)を含んでいるが相溶化剤化合物(BF-E)を含んでいない。これらのブレンドの結果はうまく相溶化されていないPPE - ポリエステルブレンドに典型的なものである。

※【0096】類似の組成物、すなわち相溶化剤化合物とポリエステル樹脂に加えて求核種含有PPEであるPPE-FAを含有するサンプル4を製造したところ、顕著に改良された衝撃特性と引張り特性が達成された。この結果は、求核種含有PPEがなんらかの様式により相溶化剤化合物およびポリエステル樹脂と反応してPPE - コポリマーを形成するという理論とよく一致している。

※【0097】サンプル5で示されているように、サンプル4にステアリン酸亜鉛を少量添加すると組成物の衝撃強さと延性が改良される。サンプル6に示したように、スチレン系耐衝撃性改良剤を含有しない組成物は延性のレベルは低いものの良好な物理的性質を保持している。

表 2

サンプル	7	8	9	10	11
VVR-PPE	32.4	0	0	0	0
PPE-FA	0	32.4	32.4	32.4	32.4
BF-E	7.5	0	0	7.5	7.5
IM	0	12.5	12.5	5	5

27	(15)			28	
PBT-1	0	0	54.9	0	54.9
PBT-2	54.9	54.9	0	54.9	0
ZSt	0.2	0	0	0.2	0.2
ノッチ付アイゾット(ft-lb/in)	0.3	0.3	0.2	1.7	1.9
ノッチ無アイゾット(ft-lb/in)	6.5	11	2.8	NB	NB
引張り強さ(psi)	5824	6388	4980	6359	5722
極限伸び(%)	11B	14B	7B	54D	55D

D: 延性、B: 脆性

表2のデータはPPEとポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂からなる組成物の代表例である。サンプル7、8、9は対照組成物であり、求核性PPEが存在しない場合(サンプル7)や相溶化剤化合物が存在しない場合(サンプル8、9)には衝撃特性と引張り特性が悪いことを示している。サンプル9と10は本発明の一部を立証しており、分子量と末端基濃度が異なる2つのポリ

\* (ブチレンテレフタレート)樹脂を使用している。データから明らかなように、相溶化剤化合物およびポリ(ブチレンテレフタレート)樹脂と組み合わせて求核種含有PPEを使用すると良好な衝撃特性と引張り特性が得られる。

【0098】

表 3

サンプル	1 2	1 3	1 4	1 5
PPE-FA	3 2. 4	3 2. 4	3 2. 4	3 2. 4
BF-E	1 2. 5	7. 5	1 2. 5	7. 5
IM	0	5	0	5
PBN	5 4. 9	5 4. 9	0	0
PEN	0	0	5 4. 9	5 4. 9
ZSt	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
ノッチ付アイゾット(ft-lb/in)	3. 2	2. 5	4. 5	1. 9
ノッチ無アイゾット(ft-lb/in)	NB	NB	NB	NB
引張り強さ(psi)	6 2 5 3	6 4 3 5	6 8 7 3	6 3 9 7
極限伸び(%)	3 5 D	2 9 D	1 1 3 D	7 1 D

D: 延性、B: 脆性

表3のデータが示しているように、本発明では広範囲のポリエステル樹脂を利用することができる。たとえばサンプル12~15は、ポリ(ブチレンナフタレート)樹脂およびポリ(エチレンナフタレート)樹脂と求核種含※

※有PPEおよび相溶化剤化合物からなる組成物が、良好な衝撃強さ、延性および引張り特性をもつことを示している。

【0099】

表 4

サンプル	1 6	1 7	1 8	1 9
PPE-FA	3 0	3 0	3 0	3 0
PBT-1	0	0	0	6 0
PBT-2	6 0	6 0	6 0	0
B-OE	0	2	4	4
IM	1 0	1 0	1 0	1 0
ノッチ付アイゾット(ft-lb/in)	0. 1	0. 5	0. 2	0. 2
ノッチ無アイゾット(ft-lb/in)	2. 4	6. 3	4. 4	3. 4
引張り強さ(psi)	4 5 6 3	6 0 6 8	5 5 9 9	5 0 4 5
極限伸び(%)	7	1 3	9	9

表4のデータは、求核種含有PPEとポリエステルおよびビスオルトエステル相溶化剤化合物との間の相溶化が改良されていることを立証している。たとえば、サンプル17~19は、ビスオルトエステル化合物を含む組成★

★物が、ビスオルトエステル化合物を含有しない対照サンプル16と比べて、良好な引張り特性をもっていることを立証している。

【0100】

表 5

サンプル	2 0	2 1	2 2	2 3
PPE	0	0	0	3 2. 5

29	(16)	30
PPE-FA	32.5	32.5
PBT2	55	55
EPDM	12.5	0
EP-OE	0	12.5
IM	0	0
ノッチ付アイゾット(ft-lb/in)	0.1	0.25
ノッチ無アイゾット(ft-lb/in)	1.7	2.8
引張り強さ(psi)	4133	4469
極限伸び(%)	6	7

表5のデータは、オルトエステル化合物を含有するエラストマーを使用すると官能化されたPPEとポリエステルとの間の相溶化が改良されることを示している。たとえば、サンプル21と22は、オルトエステル化合物を含有するエラストマーを含む組成物が、オルトエステル\*

\*化合物を含有するエラストマーを含まない対照サンプル20または求核種含有PPEを含まない対照サンプル23と比べて、良好な引張り特性をもっていることを立証している。

【0101】

表 6

サンプル	24	25	26	27	28	29	30
PBT2	100	99.8	99.24	98.3	97.6	99.5	99
B-OE	0	0.2	0.76	1.7	2.4	0	0
T-OE	0	0	0	0	0	0.5	1.0
メルトフロ ー・秒 <sup>-1</sup>	6.8	7.2	8.1	10.7	8.1	10.2	14.0
Mw	69,700	95,200	103,500	107,300	91,000	98,170	106,544
Mn	29,600	49,200	53,000	57,000	38,600	51,270	53,271

\*メルトフローは250℃で測定した。MwとMnはポリスチレン標準に対するものである。

【0102】表6のデータは、相溶化剤化合物、たとえばオルトエステル化合物を用いて鎖を伸長させたりポリマーを結合（カップル化）したりすることができるということを示している。サンプル24は相溶化用の化合物をもたないポリエステル樹脂を含有する対照である。サンプル25～30はビスオルトエステル化合物またはトリオルトエステル化合物をいろいろな量で含有しており、相溶化剤の添加に応じたポリエステル樹脂の分子量と粘度の増大を示している。これらのデータは、求核種含有ポリ（フェニレンエーテル）樹脂とポリエステル樹脂および相溶化剤化合物との間で反応が起こるという仮説と一致している。これらのデータから明らかなように、求核種含有ポリ（フェニレンエーテル）樹脂、ポリ※

※エステル樹脂および相溶化剤化合物の添加順序により、さまざまなカップル化ポリマーを得ることができる。たとえば、求核種含有ポリ（フェニレンエーテル）樹脂と相溶化用化合物とをある割合で溶融混和した後ポリエステル樹脂を添加すると、求核種含有ポリ（フェニレンエーテル）樹脂とポリエステルとの間の反応およびポリエステル樹脂と追加のポリエステル樹脂とのカップリングを代償にしてポリ（フェニレンエーテル）樹脂がカップルした物質が得られる。同様に、添加順序およびポリエステルと相溶化用化合物との割合を変えるとかなりの量のカップル化ポリエステルを得ることができる。

【0103】

表 7

サンプル	31	32	33	34	35
PPE-FA	100	98.5	0	0	0
PA	0	0	100	99	98
B-OE	0	1.5	0	1	2
メルトフロー (秒 <sup>-1</sup> )	12.4	28.3	5.3	16.6	17.1
Mw	—	—	49,050	64,000	69,800
Mn	—	—	18,800	19,800	20,800

\*メルトフローは250℃で測定した。MwとMnはポリスチレン標準に対するものである。

【0104】表7には、相溶化反応を使用すると、相溶 50 化剤と反応することができる化学種を含有するポリマー



間の反応に影響があることを立証しているデータを挙げた。表7のデータは、相溶化剤を用いて、官能化されたPPE、たとえばPPE-FA、またはポリアミド、たとえばナイロン-6やナイロン-6,6をカップル化させて粘度や分子量を増大させることができることを示している。PPE-FAを含有する対照サンプル31をPPE-FAと1.5重量%のビスオルトエステルとを含有するサンプル32と比べて見ると分かるが、メルトフローが大きく増大したことで示されているようにPPEがカップル化された（たとえば、メルトフローの大きな数は増大した粘度を意味し、これは増大した分子量の指標である）。また、サンプル33をサンプル34と比較すると分かるように、1重量%のビスオルトエステルを添加するとメルトフローは3倍以上になり、重量平均分子量は約30%増大する。

【0105】以上の実施例に挙げた代表的なデータから明らかなように、ポリマーが相溶化剤と反応することが\*

\* できる化学種を含有していれば、相溶化用化合物を使用して多くのポリマーの鎖を伸長したりカップル化させたりすることができる。鎖伸長またはカップリングの可能なポリマーの代表例としては、たとえば、求核種を含有するポリ（フェニレンエーテル）樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（アリーレンスルフィド）樹脂、ポリアミド樹脂、求核種を含有するポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、求核種を含有するポリオレフィン、求核種を含有するポリスルホンおよびポリエーテルスルホンなどがある。また、ホモポリマーがカップル化した樹脂が本発明の別の態様を表わすことも明らかである。相溶化剤は通常、カップル化しようとする樹脂の分子量を増大させるのに有効な量で添加する。さらにまた明らかなように、樹脂中に濃縮した相溶化剤も、ホモポリマーのカップリングまたは求核種含有ポリ（フェニレンエーテル）樹脂とポリエステル樹脂との相溶化に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 8 K	5/11	K J V	C 0 8 K	5/11	K J V
	5/17	K J X		5/17	K J X
	5/20	K J Y		5/20	K J Y
	5/25	K J Y		5/25	K J Y
	5/3412	K J Z		5/3412	K J Z
C 0 8 L	51/08	L L T	C 0 8 L	51/08	L L T
	67/00	L P F		67/00	L P F

(72) 発明者 チョンーファ・ロビン・ワン  
アメリカ合衆国、ノース・カロライナ州、  
カリー、タミリン・サークル、100エヌ  
(番地なし)  
(72) 発明者 ファリド・フォード・コウリ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ  
トン・パーク、タマラック・レーン、6番※

※ (72) 発明者 スティーブン・トーマス・ライス  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ  
ィア、アーデン・ロード、5番  
(72) 発明者 ジェームス・ジョセフ・スコッポ、ジュニ  
ア  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スリン  
ガーランズ、ウォールナット・レーン、  
209番  
(72) 発明者 ジョン・ベニー・イエイツ・ザ・サード  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グレン  
モント、コランバイン・ドライブ、85番